

Title	22. 電解質ゲルアクチュエータの電場応力拡散結合の解析 (ポスターセッション, ソフトマターの物理学2004-変形と 流動-, 研究会報告)
Author(s)	山上, 達也; 土井, 正男; 向井, 裕人
Citation	物性研究 (2004), 83(3): 404-405
Issue Date	2004-12-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/110089
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

電解質ゲルアクチュエータの電場応力拡散結合の解析

東京大学工学部/CREST-JST 山上 達也¹, 土井 正男
名古屋大学工学部 向井裕人²

電解質ゲルの電場下での溶媒浸透と変形のダイナミクスを、イオン、高分子、溶媒の3流体モデルにより構築した。このモデルは、電流と流速の電場や圧力との関係、圧力と弾性変形の間を記述し、また、浸透係数が高分子鎖の電荷の効果を含む形でミクロなパラメータで表現されることから、カウンターイオン種や濃度、ゲルの細孔サイズや濃度が異なる場合の浸透係数の違いを議論できる。[5]。ここでは、定電圧下でのNafionTM 117膜[1]の曲げと緩和の過程を幾つかのイオン種について解析し実験と比較した。

1 モデル

ゲル中の電流密度 J_e と流束密度 J_s は圧力 p と電場ポテンシャル ψ を用いて [2]

$$J_e = -\sigma \nabla \psi - \lambda \nabla p \quad (1)$$

$$J_s = -\kappa \nabla p - \lambda \nabla \psi, \quad (2)$$

と書ける。3流体モデルを用いると、電気伝導度 σ , 浸透係数 κ , 電気浸透係数 λ はミクロスコピックなパラメータを用いて次のように書ける [5]。

$$\sigma = \frac{z_i^2 n_i e^2}{6\pi\eta a_i} + \frac{z_p^2 n_p^2 e^2 d^2}{6\pi\eta} \quad (3)$$

$$\kappa = (1-\phi)^2 \frac{d^2}{6\pi\eta} + \frac{8\pi n_i a_i^5}{27\eta} \quad (4)$$

$$\lambda = -(1-\phi) \frac{z_p n_p e d^2}{6\pi\eta} + \frac{2z_i n_i e a_i^2}{9\eta} \quad (5)$$

ここで、 n_i, n_p は各々カウンターイオンと高分子鎖のモノマーの数密度、 z_i, z_p は各々カウンターイオンと高分子鎖のモノマーの価数、 a_i はカウンターイオンのストークス半径、 d は高分子ネットワークの細孔のサイズ、 η は水の粘度、 ϕ は高分子体積分率である。式(5)の右辺第1項は高分子鎖が受ける電場応力により生じる溶媒浸透 (λ_p)、第2項は水などでカウンターイオンと共に運ばれる溶媒浸透 (λ_i) を表す。ここでは、表面に電極をメッキした薄膜に一定電圧を加えた場合の初期の速い曲げとその後の緩和の過程を、膜厚方向への溶媒やイオンの運動と曲げを考慮し解析した。圧力 $p(x)$ は曲げの応力と以下のように関係している。

$$p(x) = \left(K + \frac{4}{3}G\right) f(x) - \frac{4G}{R}x, \quad (6)$$

ここで、 K, G は各々体積弾性率と剪断弾性率、 $f(x)$ は膨潤率、 R は膜の曲率である。緩和過程での膨潤率 $f(x)$ の時間変化は連続の式より拡散方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial J_s}{\partial x} = \left(\kappa - \frac{\lambda^2}{\sigma}\right) \left(K + \frac{4}{3}G\right) \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \quad (7)$$

¹E-mail: yamaue@rheo.t.u-tokyo.ac.jp

²Present address: 株式会社 BPA

を境界条件 $J_s(x = \pm h/2) = 0$ の下で解くことで求まる。 R はトルクの釣り合い式より、

$$\frac{1}{R} = \frac{4}{h^3} \int_{-h/2}^{h/2} x f(x) dx \quad (8)$$

で求まる。初期の速い曲げの大きさは単位電荷あたり λ/σ の体積の水を運ぶので、電極に充電される面電荷密度を Q とおくと $R^{-1}(t=0) = 4\lambda Q/(h^2\sigma)$ と書ける。

2 結果

各種カウンターイオンの水和を含む Stokes 半径を常温での無限希薄溶液の電気伝導率より求め、NafionTM 117 膜について初期の曲げの大きさのプロトンの場合との比を実験結果と比べた。(図 1(a)) 実験では Li^+ や Ca^{2+} の曲げはプロトンの 2.3 倍程度大きくなり、これを説明するには水和水の量だけでは不十分で高分子鎖の電荷の効果により運ばれる浸透流の寄与が必須である。このように、高分子鎖の電荷の効果を含む電気浸透・電気伝導機構を示すと共にその重要性を確認した。また、各種カウンターイオンについての曲げの緩和時間 $\tau_{\text{relax}} \propto (\kappa - \lambda^2/\sigma)^{-1}$ は実験値 $\phi = 0.7, d = 1.3[\text{nm}], n_i = 1[\text{mol/l}]$ の場合、イオン半径と細穴サイズの比が 0.31 程度で無限に発散し、緩和が起こらなくなることが分かった。(図 1(b)) これは、緩和過程では曲げの圧力勾配による流動電位が逆向きの電気浸透流を生み、それがイオンサイズと共に大きくなる事に起因する。本理論は、実験結果と一致する各種カウンターイオンの緩和時間を導き、巨大な鎖体イオン TEA^+ で緩和が無くなる事を定性的に説明する。

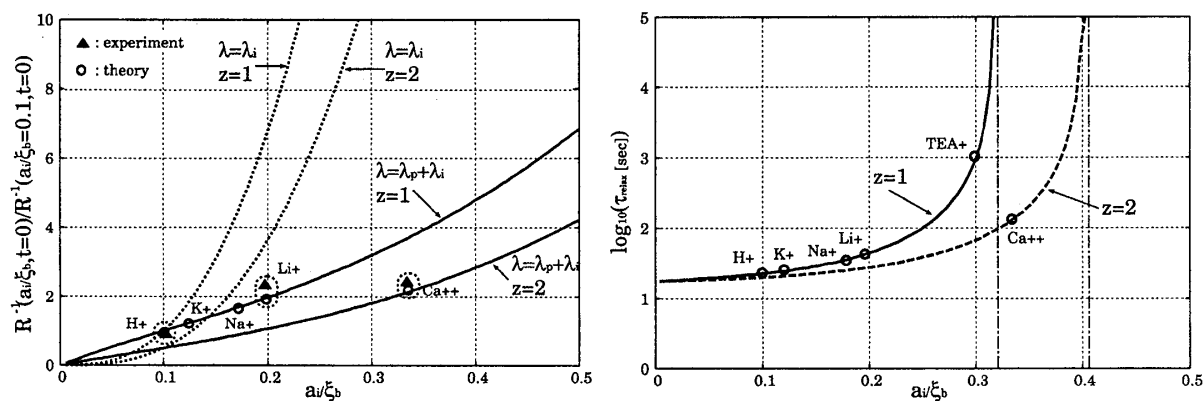


図 1: イオン半径と初期曲率の関係 (左) とイオン半径と緩和時間の関係 (右)

謝辞

本研究の一部は科学技術振興機構 CREST の支援の下に行われたものである。

参考文献

- [1] K. Asaka and K. Oguro : Journal of Electroanalytical Chemistry **480** (2000) 186.
- [2] P. G de Gennes, K. Okumura, et.al. : Europhysics. Lett. **50** [4] (2000) 513.
- [3] T. Yamaue and M. Doi: Phys. Rev. **E 69** (2004) 167406.
- [4] T. Yamaue and M. Doi: Phys. Rev. **E 70** (2004) 011410.
- [5] T. Yamaue, H. Mukai, K. Asaka and M. Doi : in preparation.